

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :

C23C 18/16, B01D 61/44

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23637

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

27. April 2000 (27.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03186

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. September 1999
(27.09.99)(30) Prioritätsdaten:
198 49 278.2 15. Oktober 1998 (15.10.98) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eräs-
musstrasse 20, D-10553 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEYDECKE, Jens
[DE/DE]; Friedrich-Wilhelm-Strasse 77, D-13409 Berlin
(DE). BORN, Rainer [DE/DE]; Lissberger Zeile 8,
D-13435 Berlin (DE). RICHTERING, Werner [DE/DE];
Schweitzerstr. 16, D-14169 Berlin (DE). BLASCHKE,
Manfred [DE/DE]; Göhrener Strasse 14.II, D-10437 Berlin
(DE). KRAFT, Alexander [DE/DE]; Heinersdorfer Strasse
9, D-13086 Berlin (DE). WÜNSCHE, Maja [DE/DE];
Pieskower Weg 54, D-10409 Berlin (DE).(74) Anwalt: EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN;
Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

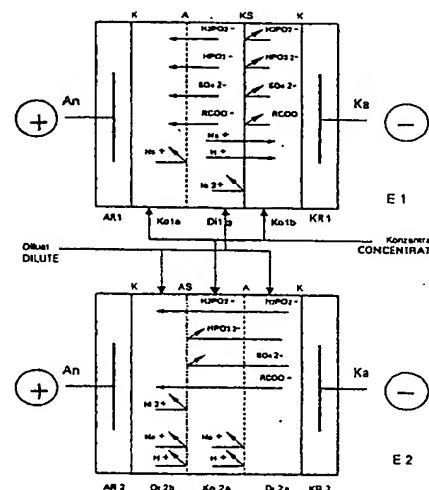
Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR ELECTRODIALYTIC REGENERATION OF AN ELECTROLESS METAL DEPOSITION
BATH(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ELEKTRODIALYTISCHEN REGENERIEREN EINES STROMLOSEN
METALLABSCHIEDEBADES

(57) Abstract

The invention relates to a method and a device for electrodialytic regeneration of an electroless, metal deposition bath containing hypophosphite ions, preferably a nickel deposition bath. In known methods and devices, the bath liquid is guided through an electrodialysis device (E1) having dilute compartments (Di1) in a cathode (Ka) and anodes (An) that are separated from the concentrate compartments (Ko1a, Ko1b) in the electrodialysis device on the cathode side by monoselective cation exchange membranes (KS) and by anion exchange membranes (A) on the anode side, wherein the dilute compartments (Di1a) and the concentrate compartments (Ko1a, Ko1b) are alternately disposed in relation to each other. The inventive method and device differ from known methods in that the bath liquid is guided simultaneously through a second electrodialysis device (E2) having dilute compartments (Di2a, Di2b) in a cathode (Ka) and anodes (An) that are separated from the concentrate compartments (Ko2a) in the second electrodialysis device (E2) on the cathode side by monoselective anion exchange membranes (AS) and by anion exchange membranes (A) on the anode side, wherein the dilute compartments (Di2a, Di2b) and the concentrate compartments (Ko2a) in the second electrodialysis device (E2) are disposed alternately in relation to each other.



(57) Zusammenfassung

Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen enthaltenden Metallabscheidebades, vorzugsweise eines Nickelabscheidebades, beschrieben. Gegenüber bekannten Verfahren und Vorrichtungen, bei denen die Badflüssigkeit durch Diluaträume (Dila) in einer Kathoden (Ka) und Anoden (An) aufweisenden ersten Elektrodialyseeinrichtung (E1) geleitet wird, die von Konzentraträumen (Kola, Kolb) in der Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig durch monoselektive Kationenaustauschermembranen (KS) und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen (A) getrennt sind, wobei die Diluaträume (Dila) und die Konzentraträume (Kola, Kolb) abwechselnd zueinander angeordnet sind, unterscheiden sich das erfindungsgemässe Verfahren und die Vorrichtung dadurch, dass die Badflüssigkeit gleichzeitig durch Diluaträume (Di2a, Di2b) in einer Kathoden (Ka) und Anoden (An) aufweisenden zweiten Elektrodialyseeinrichtung (E2) geleitet wird, die von Konzentraträumen (Ko2a) in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (E2) kathodenseitig durch monoselektive Anionenaustauschermembranen (AS) und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen (A) getrennt sind, wobei die Diluaträume (Di2a, Di2b) und die Konzentraträume (Ko2a) in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (E2) abwechselnd zueinander angeordnet sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren und Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades

Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades, insbesondere eines stromlosen Nickelabscheidebades.

10

Die stromlose Beschichtung von Werkstücken mit Metallen ist seit langem bekannt. Beispielsweise werden aus Kunststoff bestehende Sanitärarmaturen mit Metallschichten versehen, um ein bestimmtes ästhetisches Erscheinungsbild zu erhalten, oder bestimmte aus Metall bestehende Werkstücke, um deren Funktionstüchtigkeit zu verbessern, beispielsweise die Verschleißfestigkeit oder das

15

Korrosionsverhalten. So erhalten mechanisch stark beanspruchte Teile im Maschinenbau widerstandsfähige Überzüge aus einer weitgehend amorphen Nickel/Phosphor-Legierungsschicht, um die Abriebfestigkeit, beispielsweise von Lagerschalen an beweglichen Teilen, zu erhöhen. Bei der Erdölförderung im off-shore-Bereich verwendete Metallteile werden mit einer derartigen Nik-

20

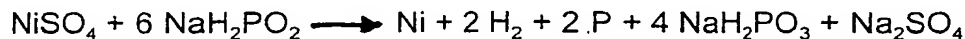
kel/Phosphorschicht überzogen, um die Materialbeständigkeit gegen chemische Einflüsse zu verbessern.

25

Die stromlose Beschichtung mit Metallen beruht auf einem autokatalytischen Prozeß, bei dem gelöste Metallionen mittels eines in der Abscheidelösung befindlichen Reduktionsmittels zum Metall reduziert und auf dem zu beschichtenden Werkstück abgeschieden werden. Oft werden in diesem Fall weitere Komponenten in die Metallschicht eingebaut, beispielsweise Phosphor. Neben Nickel kann mit diesem Verfahren auch Kupfer abgeschieden werden.

Zur Abscheidung von Nickel/Phosphorschichten können grundsätzlich elektrolytische und stromlose Verfahren eingesetzt werden. Elektrolytische Verfahren sind zwar leichter handhabbar; sie weisen jedoch den Nachteil auf, daß gleichmäßig dicke Schichten nur dann erhalten werden können, wenn die zu beschichtenden Teile eine einfache Geometrie aufweisen. Die elektrolytische Metallisierung von Werkstücken, die eine komplexe Geometrie aufweisen, beispielsweise Wölbungen, Löcher oder Hinterschneidungen, führt zur ungleichmäßiger Schichtdicke und daher in vielen Fällen zu nicht vertretbaren lokalen Schwankungen des Beschichtungsergebnisses. Außerdem weisen die stromlos abgeschiedenen Metallschichten häufig günstigere mechanische Eigenschaften auf als elektrolytisch abgeschiedene Metallschichten. Aus diesem Grunde werden sehr häufig stromlose Verfahren zur Beschichtung eingesetzt.

Die stromlose Metallabscheidung wird nachfolgend am Beispiel der stromlosen Nickelabscheidung mit gleichzeitigem Einbau von Phosphor in die Schicht dargestellt. Hierbei wird beispielsweise eine Abscheidelösung eingesetzt, die Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel für Nickelionen sowie Nickelionen, zum Beispiel als Nickelsulfat, enthält. Die Abscheidereaktion verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Bei dieser Reaktion werden also ständig gelöste Nickel- und Hypophosphitionen verbraucht, während die Konzentration von Orthophosphit (H_2PO_3^-) als Oxidationsprodukt zunimmt. Weiterhin reichern sich die Gegenionen der Nickel-Kationen und Hypophosphit-Anionen in Form von Na_2SO_4 an.

Daher weisen derartige Verfahren den Nachteil auf, daß die Verfahrensführung in vielen Fällen kompliziert ist und eine Vielzahl von Überwachungsvorgängen durchgeführt werden muß, um konstante Abscheidungsbedingungen zu erreichen. Darüber hinaus ist die Lebensdauer der stromlosen Abscheidungs-bäder begrenzt. Bei der Metallabscheidung werden das Reduktionsmittel und die Metallionen verbraucht, die während der Durchführung des Verfahrens kontinuierlich nachgeführt werden müssen, um einen annähernd konstanten Gehalt an

verfügbarem Reduktionsmittel und verfügbaren Metallionen innerhalb einer schmalen Bandbreite zur Verfügung zu stellen. Da das Reduktionsmittel und die die Metallionen enthaltenden Salze bei der Abscheidereaktion ferner Reaktionsprodukte hinterlassen, die sich in dem Abscheidebad anreichern, ist die Lebensdauer des Bades zwangsläufig begrenzt. Beispielsweise werden die Metallionen in Form von Salzen zum Bad zugegeben, so daß sich störende Anionen, wie beispielsweise Sulfationen, im Bad anreichern. Gleiches gilt auch für Orthophosphitionen (H_2PO_3^-), die sich durch Oxidation von Hypophosphitionen im Bad bilden.

Das Alter eines Bades wird üblicherweise in Metall-turn-over (MTO) angegeben. 1 MTO entspricht der Menge an abgeschiedenem Metall aus dem Bad, das der ursprünglich eingesetzten Konzentration der Metallionen im Bad, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Bades, entspricht. Im allgemeinen erreichen die Abbauprodukte im Bad nach 6 bis 10 MTO eine so hohe Konzentration, daß die Qualität und die Abscheidegeschwindigkeit des Metalls nicht mehr innerhalb der tolerierbaren Bereiche liegen. Daher werden Bäder mit einem derartigen Alter nicht weiterverwendet. Es muß ein neues Bad angesetzt werden, und das verbrauchte muß verworfen werden. Nachteilig ist, daß die notwendige Entsorgung der Bäder und der erforderliche Neuansatz von frischen Bädern zu hohen Kosten und erheblichen Umweltbelastungen führen. Deshalb wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, mit denen die Standzeit derartiger Bäder verlängert werden kann.

In US-A-5,221,328 wird zur Verlängerung der Standzeit von stromlosen Nickelbädern ein Verfahren beschrieben, mit dem in einem Nickel/Phosphor-Abscheidebad entstandenes Orthophosphit als Metallsalz ausgefällt und abgetrennt werden kann. Als Fällungsmittel kommen Yttrium und Lanthanide in Frage. Die hierfür notwendigen Chemikalien sind jedoch recht teuer. Außerdem können im Bad verbleibende gelöste Bestandteile dieser Zusätze die Qualität der Metallüberzüge beeinträchtigen.

Von C.D. Iacovangelo wird in "Plating and Surface Finishing", September 1995, Seiten 77 bis 82, vorgeschlagen, die störende Ausfällung von Nickel-

orthophosphit durch Zugabe von Komplexbildnern zu verhindern. Dadurch wird die Konzentration an gelösten freien Nickelionen verringert.

Bei dem ENVIRO CP-Verfahren von Firma Martin Marietta, U.S.A. werden die störenden Komponenten im Bad mittels Adsorption an Ionenaustauscherharzen abgetrennt. Zur vollständigen Abtrennung und Regenerierung des Abscheidebades wird ein kompliziertes Verfahren durchgeführt, bei dem mehrere unterschiedliche Ionenaustauschersäulen und Behälter für diverse Prozeßflüssigkeiten benötigt werden.

Von Y. Kuboi und R. Takeshita wird ein elektrodialytisches Verfahren zur Abtrennung der unerwünschten Badkomponenten beschrieben (Electroless Nickel Conference 1989, Proceedings, Prod. Finishing Magazine, 1989, Seiten 16-1 bis 16-15). Bei diesem Verfahren wird das stromlose Nickelbad als sogenanntes Diluat durch eine Elektrodialysezelle geleitet. Der Diluatraum in der Elektrodialysezelle ist hierzu anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran von dem mit der Anode in Kontakt stehenden Anodenraum und kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran von dem mit der Kathode in Kontakt stehenden Kathodenraum getrennt. Diese beiden letztgenannten Räume werden auch als Konzenträume bezeichnet. Die im Abscheidebad unerwünschten Sulfat- und Orthophosphitionen werden in den Anodenraum und die unerwünschten Natriumionen, die vom eingesetzten Natriumhypophosphit herrühren, in den Kathodenraum überführt. In Laboratoriumsversuchen hat sich jedoch herausgestellt, daß neben den unerwünschten Sulfat-, Orthophosphit- und Natriumionen auch die für das Abscheideverfahren wichtigen Badbestandteile, nämlich die Nickel-, Hypophosphitionen und die organischen Komplexbildner (meist Carbonsäuren bzw. deren Anionen) in die Konzenträume überführt werden.

In DE 43 10 366 C1 wird ein elektrodialytisches Verfahren zur Regenerierung von stromlosen Nickel/Phosphorbädern beschrieben. Das zu regenerierende Nickel/Phosphorbad wird hierzu durch einen Raum in einer Elektrodialysezelle geführt, der sowohl kathodenseitig als auch anodenseitig durch jeweils eine Anionenaustauschermembran von den angrenzenden Räumen abgetrennt ist

(Diluatraum). Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden Ortho- und Hypophosphitionen in den anodenseitig zum Diluatraum liegenden Konzentratraum überführt. Diese Lösung wird anschließend in den mit der Kathode in Kontakt stehenden Kathodenraum gefördert. Hypophosphit kann von dort aus durch Überführung wieder in den Diluatraum übertreten, während Orthophosphit an der Kathode zu Hypophosphit reduziert und das entstandene Hypophosphit anschließend ebenfalls in den Diluatraum überführt werden soll. Es hat sich aber in Versuchen herausgestellt, daß diese Reduktionsreaktion tatsächlich nicht stattfindet. Es wird ferner vorgeschlagen, eine Vielzahl der angegebenen Zellen parallel zu schalten. Auch mit dieser Zelle wird nicht der Nachteil behoben, der dem von Y. Kuboi und R. Takeshita beschriebenen Verfahren innewohnt. Außerdem reichern sich in dieser Lösung auch Sulfat- und Natriumionen an.

Auch in US-A-5,419,821 wird ein elektrodialytisches Verfahren zum Regenerieren stromloser Metallisierungsbäder beschrieben. Ähnlich wie in DE 43 10 366 C1 werden Hypophosphit und Orthophosphit über eine Anionenaustauschermembran in einen anodenseitigen Konzentratraum überführt und damit abgetrennt. Auch in diesem Fall wird die anodenseitige Konzentratlösung in den Kathodenraum überführt, so daß Hypophosphit von dort wieder in den Diluatraum gelangen kann. Orthophosphit wird durch Zugabe von Magnesium- oder Calciumsalzen zu der Lösung, die diesen Raum durchströmt, ausgefällt und auf diese Weise dem Gesamtprozeß entzogen. Nachteilig ist indes, daß störende Natrium- und Sulfationen aus der Nickelbadlösung nicht entfernt werden können.

Um die Nachteile der vorstehend beschriebenen Verfahren zu beheben, wurde in EP 0 787 829 A1 ein Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren von stromlosen Nickel/Phosphorbädern vorgeschlagen, bei dem das Verfahren in zwei verschiedenen Varianten eingesetzt wird. Dieses Verfahren wird in jeder der beiden Varianten diskontinuierlich betrieben. Die eine Variante stellt ein zweistufiges Verfahren dar, bei dem die verbrauchte Abscheidelösung zunächst in den Diluatraum einer Elektrodialysezelle geleitet wird, die von zwei Konzenträumen durch eine Anionenaustauschermembran auf der der Anode zuge-

wandten Seite und von einer monoselektiven Kationenaustauschermembran auf der der Kathode zugewandten Seite begrenzt ist. Monoselektive Ionenaustauschermembranen unterscheiden sich von normalen Ionenaustauschermembranen dadurch, daß sie einfach geladene Ionen passieren lassen, nicht jedoch mehrfach geladene Ionen. In der ersten Verfahrensstufe werden dadurch Natrium-, Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureanionen in die Nachbarkompartimente überführt, während Nickelionen im Diluatraum verbleiben. Anschließend werden die jeweiligen Lösungen in eine zweite Elektrodialysezelle geleitet, in der ein Konzentratraum zwischen zwei Diluaträumen angeordnet und von diesen anodenseitig durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran und kathodenseitig von einer Kationenaustauschermembran abgetrennt ist. In diesem Fall werden die Hypophosphit- und Carbonsäureanionen sowie die Natriumkationen wieder in den Diluatraum überführt, nicht jedoch die Orthophosphit- und Sulfationen. In der Bilanz werden also die Orthophosphit- und Sulfationen entfernt, nicht jedoch die Natriumionen. Da die Ladungsbilanz in jedem einzelnen der Verfahrensschritte gewährleistet ist, kann nicht die gesamte Menge der Orthophosphit- und Sulfationen entfernt werden, da der den im Diluatraum zurückbleibenden Natriumionen entsprechende Anteil an anionischen Gegenionen ebenfalls im Diluatraum zurückbleiben muß. Dadurch wird die Wirksamkeit der Trennung maßgeblich beeinträchtigt.

In der zweiten Variante, die als einstufiges Verfahren ausgebildet ist, wird die Badlösung in den Kathodenraum einer aus drei Elektrolyträumen bestehenden Elektrodialysezelle gegeben, wobei der mittlere Raum von den anderen Räumen anodenseitig durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran abgetrennt ist. Die Lösung, die in dem Anodenraum enthalten ist, wird in den Kathodenraum geleitet. Die Badlösung wird zunächst in den Kathodenraum eingeleitet. Hypophosphit- und Orthophosphitionen sollen in den mittleren Raum überführt werden. Dies erscheint jedoch unmöglich, da zwischen beiden Räumen eine Kationenaustauschermembran angeordnet ist. Aus diesem Grunde ist nicht erkennbar, wie das Verfahren realisiert werden kann.

Das Hauptproblem der bekannten Vorrichtungen und Verfahren besteht demnach darin, eine möglichst wirksame und vollständige Entfernung von störenden Ionen aus der Nickel/Phosphor-Abscheidelösung zu gewährleisten. Bei diesen Stoffen handelt es sich insbesondere um Natrium-, Orthophosphit- und Sulfationen. Außerdem soll das Verfahren während des Badbetriebes möglichst kontinuierlich durchführbar sein und lediglich eine Verfahrensstufe erfordern, um den Aufwand zu minimieren. Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, diese Nachteile zu vermeiden.

Gelöst wird das Problem durch das Verfahren nach Anspruch 1 und die Vorrichtung nach Anspruch 7. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren von stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Metallabscheidebädern, insbesondere von Bädern zur Abscheidung von Nickel/Phosphorschichten, und geht davon aus, daß die Badflüssigkeit durch Diluaträume in einer Kathoden und Anoden aufweisenden ersten Elektrodialyseeinrichtung geleitet wird, die von Konzentraträumen in der Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig durch monoselektive Kationenaustauschermembranen und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen getrennt sind. Die Badflüssigkeit wird gleichzeitig auch durch Diluaträume in einer zur ersten Einrichtung hydraulisch parallel geschalteten und Kathoden und Anoden aufweisenden zweiten Elektrodialyseeinrichtung geleitet, die von Konzentraträumen in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig durch monoselektive Anionenaustauschermembranen und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen getrennt sind. In beiden Elektrodialyseeinrichtungen sind die Diluaträume und die Konzentraträume jeweils abwechselnd zueinander angeordnet.

In der einfachsten Ausführungsform der Erfindung weist die Vorrichtung folgende Ausstattungsmerkmale auf:

- a. eine erste Elektrodialyseeinrichtung, enthaltend zwei Konzentraträume und einen dazwischen angeordneten Diluatraum als Elektrolyträume, wobei der Diluatraum kathodenseitig von dem einen Konzentratraum durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran und anodenseitig von dem anderen Konzentratraum durch eine Anionenaustauschermembran getrennt ist,
- b. eine zweite Elektrodialyseeinrichtung, enthaltend zwei Diluaträume und einen dazwischen angeordneten Konzentratraum als Elektrolyträume, wobei der Konzentratraum kathodenseitig von dem einen Diluatraum durch eine Anionenaustauschermembran und anodenseitig von dem anderen Diluatraum durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran getrennt ist, ferner
- c. in jeder Elektrodialyseeinrichtung mindestens eine Kathode und mindestens eine Anode und
- d. eine Stromversorgung für die Kathoden und die Anoden.

Die verbrauchte Badlösung, die neben den Wertstoffen des Bades, also Hypophosphit-, Carbonsäure- und Nickelionen, außerdem störende Begleitstoffe, nämlich beispielsweise Orthophosphit-, Sulfat- und Natriumionen, enthält, wird gleichzeitig in alle Diluaträume beider Elektrodialyseeinrichtungen geleitet. Durch Überführung werden in der ersten Elektrodialyseeinrichtung alle Anionen vom Diluatraum in die dazu anodenseitig angeordneten und die Natriumionen in die dazu kathodenseitig angeordneten Konzentraträume überführt, während Nickelionen im Diluatraum verbleiben. In der zweiten Elektrodialyseeinrichtung werden lediglich die einwertigen Anionen, nämlich Hypophosphit- und Carbonsäureionen, von den Konzentraträumen in die anodenseitigen Diluaträume überführt, während in diesem Falle die im Konzentratraum enthaltenen Kationen sowie die zweiwertigen Anionen, nämlich Orthophosphit- und Sulfationen, in diesem Raum verbleiben.

Indem in der ersten Elektrodialyseeinrichtung im Diluatraum kathodenseitig eine monoselektive Kationenaustauschermembran eingesetzt wird, werden Natriumionen selektiv aus dem Diluatraum in den Konzentratraum überführt. Nickelionen können durch die spezielle Anordnung der Membranen aus dem Diluat-

raum nicht austreten. Indem ferner in beiden Elektrodialyseeinrichtungen im Diluatraum anodenseitig eine Anionenaustauschermembran eingesetzt wird, wird zwar Hypophosphit, aber auch Orthophosphit und Sulfat aus dem Diluatraum in den Konzentratraum überführt. Der Verlust an Hypophosphit- und Carbonsäureionen aus dem Diluatraum wird selektiv wieder kompensiert, indem in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung im Konzentratraum anodenseitig eine monoselektive Anionenaustauschermembran angeordnet ist, so daß diese Ionen aus dem Konzentratraum in den Diluatraum selektiv überführt werden.

In der Bilanz werden also bei kontinuierlichem Durchlauf der Lösung durch beide Elektrodialyseeinrichtungen ausschließlich die Natrium-, Orthophosphit- und Sulfationen aus der verbrauchten Lösung entfernt, während die Wertstoffe in der Lösung erhalten bleiben. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung wird folglich der optimale Wirkungsgrad der Abtrennung störender Badbestandteile und damit die Lösung des der Erfindung zugrunde liegenden Problems erreicht.

Indem beide Elektrodialyseeinrichtungen hydraulisch parallel betrieben werden und nicht in einem sequentiellen Verfahren, muß Elektroneutralität bezüglich der Ionenüberführung lediglich innerhalb der gesamten Anordnung gewährleistet sein. Das bedeutet, daß nur hinsichtlich der gesamten Anordnung die Menge von anionischen Stoffen, die in anodischer Richtung die Membranen passieren, gleich der Menge an kationischen Stoffen sein muß, die in kathodischer Richtung die Membranen passieren. Die Badlösung durchläuft kontinuierlich immer wieder beide Elektrodialyseeinrichtungen, so daß die zunächst nur teilweise abgetrennten Störstoffe nach und nach vollständig abgetrennt werden. Daher werden derartige nachteilige Effekte wie bei dem zweistufigen Verfahren aus EP 0 787 829 A1 nicht beobachtet.

Um insbesondere einen kontinuierlichen Betrieb des elektrodialytischen Verfahrens zu erreichen, wird durch die Konzentraträume gleichzeitig eine Konzentratlösung geleitet. Diese Konzentratlösung enthält die im wesentlichen durch Anreicherung aus der verbrauchten Badlösung entfernten Störstoffe. Damit die Konzentration dieser Störstoffe nicht über einen kritischen Wert hinaus ansteigt,

wird die Konzentratlösung fortwährend oder zumindest von Zeit zu Zeit (intermittierend) verdünnt. Außerdem kann dieser Lösung Natriumhydroxid zugefügt werden. Dieser Zusatz ermöglicht eine wirksame Trennung der Orthophosphit- von den Hypophosphitionen, indem ein optimaler pH-Wert der Konzentratlösung oberhalb von etwa 8,5 eingestellt wird (Bildung von HPO_3^{2-} aus H_2PO_3^-).

Dadurch wird gewährleistet, daß die störenden Badbestandteile aus der verbrauchten Lösung fortwährend entfernt werden können. Andernfalls würden sich diese Stoffe in der Konzentratlösung über einen kritischen Wert hinaus anreichern und zu einer Verringerung der Trennwirkung führen, da die Störstoffe unter diesen Umständen nur noch ungenügend in die Konzentratlösung überführt werden könnten.

Um die Vorteile des elektrodialytischen Verfahrens ausnutzen zu können, werden in der ersten Elektrodialyseeinrichtung vorzugsweise jeweils mindestens zwei Diluaträume und mindestens drei Konzentraträume und in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung jeweils mindestens zwei Konzentraträume und mindestens drei Diluaträume abwechselnd zueinander angeordnet. Dadurch wird bei vorgegebenen Abmessungen der Ionenaustauschermembranen eine ausreichend große Austauschfläche für die verbrauchte Badlösung in den Membranen zur Verfügung gestellt. Je größer diese Austauschfläche ist, desto schneller und wirksamer kann auch die Regenerierung des Bades fortschreiten. Daher wird in einer optimalen Konfiguration für die Regenerieranordnung eine Vielzahl von Diluat- und Konzentraträumen in der ersten und eine Vielzahl von Diluat- und Konzentraträumen in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung in jeweils alternierenden Abfolgen zueinander angeordnet. Es werden auf diese Weise zwei Stapel von Elektrolytzellen geschaffen, durch die die Diluatlösung durch die Diluaträume und die Konzentratlösung durch die Konzentraträume hindurch geleitet werden. Grundsätzlich müssen die beiden Elektrodialysestapel nicht gleich viele Elektrolyträume aufweisen. Beispielsweise kann es vorteilhaft sein, eine größere Anzahl von Diluat- und Konzentraträumen in der ersten Elektrodialyseeinrichtung vorzusehen als in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung.

Durch die spezielle Anordnung der Ionenaustauschermembranen ergibt sich, daß die Konzenträume in der ersten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen und anodenseitig von monoselektiven Kationenaustauschermembranen begrenzt sind. An den Stirnseiten des Elektrodialysestapels sind die Anode und die Kathode angeordnet. Die mit der Kathode und der Anode in Kontakt stehenden Elektrolyträume werden, abweichend von der vorgegebenen Folge von Membranen, die die jeweiligen Räume voneinander abgrenzen, von den an diese angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen getrennt. In diesen äußeren Elektrolyträumen befindet sich eine im Kreislauf durch beide Räume geförderte elektrochemisch inerte Leitsalzlösung, beispielsweise eine Natriumsulfatlösung. Damit wird gewährleistet, daß keine unerwünschten Elektrodenreaktionen in diesen Räumen stattfinden, die zu einer Zerstörung der Elektroden oder zur Bildung weiterer unerwünschter Reaktionsprodukte an den Elektroden führen würden.

In gleicher Weise sind die Konzenträume in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen und anodenseitig von monoselektiven Anionenaustauschermembranen begrenzt. Auch in diesem Falle sind an den Stirnseiten dieses zweiten Elektrodialysestapels eine Anode bzw. eine Kathode angeordnet. Die mit der Kathode und der Anode in Kontakt stehenden Elektrolyträume werden, abweichend von der vorgegebenen Folge von Membranen, die die Diluat- und Konzenträume voneinander abgrenzen, von den an sie angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen getrennt. Auch in diesem zweiten Falle befinden sich entsprechende inerte Lösungen im Kathoden- und im Anodenraum, so daß keine unerwünschten Elektrodenreaktionen stattfinden können.

Das Flächenverhältnis der normalen Anionenaustauschermembranen zu den monoselektiven Anionenaustauschermembranen in beiden Elektrodialysestapeln und der pH-Wert der durch die Konzenträume hindurch geleiteten Lösung (vorzugsweise mindestens 8,5) bestimmen den Grad des Verlustes an anionischen Wertstoffen, also von Hypophosphit- und Carbonsäureanionen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erste Elektrodialyseeinrichtung und die zweite Elektrodialyseeinrichtung in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet, daß lediglich an einer Stirnseite des gemeinsamen Elektrodialysestapels eine Kathode und an der anderen eine Anode angeordnet ist. Hierzu sind die jeweiligen Stapel elektrisch nicht gegeneinander isoliert. Vielmehr wird hierzu an den Grenzflächen zwischen den beiden Stapeln zur Abgrenzung des endständigen kathodenseitigen Konzentrationsraumes der ersten Elektrodialyseeinrichtung von dem endständigen anodenseitigen Konzentrationsraum der zweiten Elektrodialyseeinrichtung eine Anionenaustauschermembran vorgesehen. In diesem Falle entfallen der an den endständigen Elektrolyträumen vorgesehene entsprechende Kathodenraum und der entsprechende Anodenraum sowie die zugehörigen Elektroden. Es sind in diesem Falle also lediglich ein Kathodenraum und ein Anodenraum an den Stirnseiten des Stapels sowie dort eine Kathode und eine Anode vorgesehen.

In einer weiteren bevorzugten alternativen Ausführungsform der Erfindung sind die erste Elektrodialyseeinrichtung und die zweite Elektrodialyseeinrichtung wiederum in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt, wobei in diesem Falle jedoch die Abfolge der einzelnen Elektrolyträume so gewählt ist, daß die zur Kathode hin ausgerichteten Elektrolyträume der einen Elektrodialyseeinrichtung zum jeweils anderen Elektrodialysezellstapel hin ausgerichtet sind. Zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen ist eine gemeinsame Kathode und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Anode angeordnet. Diese Zusammenfassung hat den Vorteil, daß nur ein Stapel hergestellt werden muß. In diesem Falle sind zwei Stromversorgungen vorgesehen, nämlich eine Stromversorgung für die Kathode und die eine Anode und eine weitere Stromversorgung für die Kathode und die andere Anode. Selbstverständlich können die Stromkreise beider Elektrodialyseeinrichtungen auch parallel geschaltet werden, so daß wiederum eine Stromversorgung ausreicht.

In einer dazu alternativen Ausführungsform wird die umgekehrte Reihenfolge der einzelnen Elektrolyträume gewählt. In diesem Fall sind die zur Anode hin ausgerichteten Elektrolyträume der einen Elektrodialyseeinrichtung zum jeweils

anderen Elektrodialysezellstapel hin ausgerichtet. Zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen ist eine gemeinsame Anode und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Kathode angeordnet.

5 In einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die Badflüssigkeit des Abscheidebades in einem ersten Kreislauf über einen Diluatbehälter geleitet. Hierzu sind Flüssigkeitsführungsmittel (Rohrleitungen, Schläuche) zwischen dem Behälter, in dem sich das Abscheidebad befindet, und dem Diluatbehälter vorgesehen. Beispielsweise wird die Abscheidelösung durch
10 geeignete Pumpen ständig vom Badbehälter in den Diluatbehälter und von dort wieder zurück in den Badbehälter im Kreislauf geführt. Die im Diluatbehälter enthaltene Flüssigkeit wird in einem zweiten Kreislauf durch die Diluaträume in der ersten und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung und von dort wieder zurück geleitet. Die Flüssigkeit wird daher über den Diluatbehälter in die Diluat-
15 räume der Elektrodialyseeinrichtungen und nicht direkt vom Badbehälter in die Elektrodialyseeinrichtungen gefördert. Dadurch wird eine größere Flexibilität der Anlage erreicht, da der Volumenstrom (umlaufendes Flüssigkeitsvolumen pro Zeiteinheit) in den beiden Kreisläufen unabhängig voneinander eingestellt werden kann.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Volumenstrom im zweiten Kreislauf um mindestens eine Größenordnung größer eingestellt als der Volumenstrom im ersten Kreislauf. Vorzugsweise beträgt der Volumenstrom im ersten Kreislauf sogar höchstens 1 % des Volumenstroms im zweiten Kreislauf.
25 Dadurch wird erreicht, daß nur ein geringer Volumenstrom der regelmäßig auf eine hohe Temperatur aufgeheizten Badlösung gekühlt, damit die hitzeempfindlichen Ionenaustauschermembranen und Anlagenteile in den Elektrodialyseeinrichtungen nicht zerstört werden, und anschließend wieder aufgeheizt werden muß. Dadurch werden geringe Wärmeverluste erreicht, so daß gegebenenfalls auf einen Wärmeübertrager verzichtet werden kann. Für eine kontinuierliche Entfernung von Störstoffen aus der Abscheidelösung wird fortwährend ein
30 relativ großer Flüssigkeitsvolumenstrom durch die Diluaträume geleitet. Die Flüssigkeit wird beim Übergang in den Diluatbehälter abgekühlt. Spezielle Wärmeaustauscher sind hierzu nicht erforderlich. Da lediglich ein kleiner Volumen-

strom in den Diluatbehälter gefördert wird, muß nur wenig Wärme aus der Badflüssigkeit abgeführt und bei der Rückführung wieder zugeführt werden. Daher ist der Wärmeverlust gering.

5 Der Diluatbehälter kann ferner zur Nachführung der bei der Metallabscheidung verbrauchten Badkomponenten, nämlich von Nickel- und Hypophosphitionen, eingesetzt werden. Durch Dosierung entsprechender Stoffe, beispielsweise von Nickelsulfat und Natriumhypophosphit, in den Diluatbehälter können diese
10 Stoffe mit der hindurch strömenden Abscheidelösung vollständig vermischt werden, bevor die mit diesen Stoffen angereicherte Lösung wieder in den Badbehälter eintritt. Werden diese Stoffe direkt in den Badbehälter gegeben, besteht die Gefahr, daß sich Nickel an Behältereinbauten oder -wänden in metallischer Form abscheidet, da sich bei der Zugabe der Salze lokal erhöhte Konzentrationen dieser Stoffe ausbilden.

15 Zusätzlich kann ein Konzentratbehälter vorgesehen sein, von dem aus die Konzentratlösung in die Konzentraträume im Elektrodialysestapel und von dort wieder zurück zum Konzentratbehälter geleitet wird. Um eine geeignete Konzentration der Bestandteile der Konzentratlösung aufrechtzuerhalten, ist im Konzentratbehälter vorzugsweise ein Wasserzulauf angeordnet, mit dem eine Verdünnung der Lösung möglich ist. Durch Übertritt der Störstoffe aus dem Diluat in das Konzentrat reichern sich diese im Konzentrat kontinuierlich an, so daß eine Verdünnung erforderlich wird. Der Zulauf von Wasser wird beispielsweise
20 über die elektrische Leitfähigkeit der Konzentratlösung gesteuert. In diesen
25 Behälter wird ebenfalls die NaOH-Lösung dosiert.

Bei den hier erwähnten monoselektiven Ionenaustauschermembranen handelt es sich um solche Ionenaustauschermembranen, die lediglich Ionen mit einer einfachen Ladung passieren lassen, monoselektive Kationenaustauschermembranen also beispielsweise Natrium- und Hydronium-(H_3O^+)-Ionen und monoselektive Anionenaustauschermembranen beispielsweise Hypophosphit-,
30 Hydroxid- und Carbonsäureanionen, während diese Membranen für mehrfach geladene Ionen, also Nickel-, Sulfat- und Orthophosphitionen im wesentlichen undurchlässig sind. Falls lediglich auf Anionen- bzw. Kationenaustauschermem-

branen Bezug genommen wird, ohne auf monoselektive Eigenschaften hinzuweisen, handelt es sich um solche Ionenaustauschermembranen, die keine Selektivität hinsichtlich der Anzahl der Ladungen der passierenden Ionen aufweisen.

5

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von Figuren näher beschrieben. Es zeigen im einzelnen:

10

Fig. 1: eine schematische Darstellung der Teilprozesse in der ersten und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung;

Fig. 2: eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 3: eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

15

20

In **Fig. 1** ist der prinzipielle Aufbau der Elektrodialyseeinrichtungen in der einfachsten Ausführung schematisch dargestellt. In beiden Fällen sind Anoden **An** und Kathoden **Ka** in den entsprechenden Anodenräumen **AR1**, **AR2** bzw. den entsprechenden Kathodenräumen **KR1**, **KR2** enthalten. In diesen Räumen befindet sich austauschbare Elektrolytlösung, vorzugsweise eine Natriumsulfatlösung.

25

Die Anoden- bzw. Kathodenräume sind von den angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen **K** abgetrennt. Derartige Membranen, ebenso wie die übrigen verwendeten Ionenaustauschermembranen sind frei verfügbar und beispielsweise von Firma DuPont de Nemours, U.S.A. erhältlich.

30

Die Diluatlösung durchströmt alle Diluaträume **Di** und die Konzentratlösung alle Konzentraträume **Ko**. Dies ist durch die Pfeile schematisch angezeigt.

In der Elektrodialyseeinrichtung **E1**, die im oberen Teil von **Fig. 1** schematisch dargestellt ist, schließt sich an den Anodenraum **AR1** ein erster Konzentratraum

Ko1a an. Die beiden Räume sind durch eine Kationenaustauschermembran **K** voneinander getrennt. Der Konzentratraum **Ko1a** wird von der Konzentratlösung durchströmt, vorzugsweise einer schwach alkalischen Lösung, die während des Betriebes die Stoffe enthält, die aus der Diluatlösung aufgenommen wurden (beispielsweise Orthophosphit-, Sulfat-, Natriumionen). Dieser erste Konzentratraum ist kathodenseitig von einer Anionenaustauschermembran **A** begrenzt. Zur Kathode hin schließt sich an den Konzentratraum **Ko1a** ein Diluatraum **Di1a** an, der von der Diluatlösung durchströmt wird. Kathodenseitig schließt sich an den Diluatraum wieder ein Konzentratraum **Ko1b** an, der von der Konzentratlösung durchströmt wird. Die Räume **Di1a** und **Ko1b** sind durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran **KS** voneinander getrennt. Der Konzentratraum **Ko1b** ist von dem angrenzenden Kathodenraum **KR1** durch eine Kationenaustauschermembran **K** abgeteilt.

Im Konzentratraum **Ko1a** enthaltene Natriumionen werden nicht in den Diluatraum **Di1a** überführt. In der Diluatlösung befinden sich im Falle eines typischen Nickel/Phosphor-Abscheidebades Nickel-, Natrium-, Hypophosphit- (H_2PO_2^-), Orthophosphit- (HPO_3^{2-}), Sulfat- und Carbonsäureionen (RCOO^-). Von den sich im Diluatraum **Di1a** befindenden Ionensorten werden alle Anionen, also Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureanionen, durch die Anionenaustauschermembran **A** in den Konzentratraum **Ko1a** und von den Kationen die einfach geladenen Natrium- und Hydroniumionen durch die monoselektive Kationenaustauschermembran **KS** in den Konzentratraum **Ko1b** überführt. Dagegen werden die zweifach geladenen Nickelionen nicht in den Konzentratraum **Ko1b** überführt, sondern verbleiben im Diluatraum. Im Konzentratraum **Ko1b** gegebenenfalls in geringer Konzentration enthaltene Hydroxidionen können nicht in den Diluatraum übertreten. Dasselbe gilt auch für die Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureionen.

In der Gesamtbilanz der Elektrodialyseeinrichtung **E1** werden daher alle Anionen in den Konzentratraum überführt, während von den Kationen lediglich die Natriumionen und die Hydroniumionen in den Konzentratraum übertreten, nicht jedoch die Nickelionen.

In der Elektrodialyseeinrichtung **E2**, die im unteren Teil von **Fig. 1** schematisch dargestellt ist, schließt sich an den Anodenraum **AR2** ein erster Diluatraum **Di2b** an. Der Anodenraum ist kathodenseitig von einer Kationenaustauschermembran **K** begrenzt. Dieser Diluatraum wird von der Diluatlösung durchströmt.
5 Der Diluatraum ist kathodenseitig von einer monoselektiven Anionenaustauschermembran **AS** begrenzt. Kathodenseitig schließt sich ein Konzentratraum **Ko2a** an, durch den die Konzentratlösung strömt. Dieser wird von einem benachbarten zweiten Diluatraum **Di2a**, durch den die Diluatlösung fließt, durch eine Anionenaustauschermembran **A** abgeteilt. Dieser zweite Diluatraum **Di2a**
10 ist kathodenseitig gegen den sich anschließenden Kathodenraum **KR2** mittels einer Kationenaustauschermembran **K** abgeteilt.

Aus dem ersten Diluatraum **Di2b** können Kationen nicht in den angrenzenden Konzentratraum **Ko2a** übertreten, da beide Räume durch eine monoselektive
15 Anionenaustauschermembran **AS** voneinander getrennt sind. Gleichfalls können im Konzentratraum enthaltene Natriumionen nicht in den zweiten Diluatraum **Di2a** übertreten, da der Überführung der Natriumionen in diesem Fall eine Anionenaustauschermembran entgegensteht. Im zweiten Diluatraum **Di2a** enthaltene Anionen, nämlich Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat-, Carbonsäure- und Hydroxidionen, werden in den mittleren Konzentratraum **Ko2a** überführt.
20 Von den in den Konzentratraum gelangten Anionen können lediglich die einfach geladenen Anionen durch die monoselektive Anionenaustauschermembran **AS** in den Diluatraum **Di2b** übertreten, nämlich Hypophosphit-, Carbonsäure- und Hydroxidionen.

25 In der Gesamtbilanz der in dieser Elektrodialyseeinrichtung ablaufenden Teilprozesse werden damit die störenden Badbestandteile selektiv in den Konzentratraum überführt, während die Wertstoffe nach dem Passieren des Konzentratraumes wieder in die Diluatlösung zurückgeführt werden.

30 Die erfindungsgemäße Elektrodialyseeinrichtung besteht aus beiden Elektrodialysestapeln **E1** und **E2**, wie in **Fig. 2** gezeigt ist. Diese sind im unteren Teil von **Fig. 2** im Ausschnitt separat vergrößert als Grundeinheit dargestellt. Beide

Stapel sind zu einem gemeinsamen Stapel zusammengefaßt. An den Stirnseiten des gemeinsamen Stapels sind die Elektroden angebracht, in **Fig. 2** links eine Anode **An** und rechts die Kathode **Ka**. Als Anode wird beispielsweise ein Blech aus Edelstahl oder mit Edelmetallmischoxiden beschichtetes oder platinisiertes Titan eingesetzt. Für die Kathode kann ein Blech aus demselben Material verwendet werden. Die einzelnen Elektrodialysezellen innerhalb des Stapels bestehen jeweils aus speziell geformten Rahmen, die die Diluaträume **Di** bzw. Konzentraträume **Ko** freilassen und Strömungskanäle aufweisen, um eine geführte Durchströmung der einzelnen Räume mit der Diluatlösung einerseits und der Konzentratlösung andererseits zu gestatten. Die Strömungskanäle sind dabei so geformt, daß die vom Diluatbehälter **V_D** kommende Flüssigkeit gleichzeitig in alle Diluaträume **Di** und die vom Konzentratbehälter **V_K** kommende Flüssigkeit gleichzeitig in alle Konzentraträume **Ko** eintreten können.

Außerdem sind im Stapel Dichtungen enthalten, um ein Austrreten der Flüssigkeit aus dem Stapel oder ein Übertreten von Flüssigkeit von einem Raum in einen benachbarten zu vermeiden. An den Endflächen sind kraftaufnehmende Platten, beispielsweise aus Stahl, vorgesehen. Der gesamte Stapel wird mit Bolzen, die sich durch den gesamten Stapel hindurch erstrecken, verschraubt oder hydraulisch verspannt.

Der gesamte Stapel weist ferner die zur Separation der Ionensorten erforderlichen Ionenaustauschermembranen auf, die die einzelnen Räume voneinander abtrennen. Die Elektrodialyseeinrichtung **E1** besteht aus alternierend zueinander angeordneten Diluaträumen **Di1a**, **Di1b**, **Di1c**, ..., **Di1x** und Konzentraträumen **Ko1a**, **Ko1b**, **Ko1c**, ..., **Ko1x**. Zur Kathodenseite hin sind die Diluaträume von den Konzentraträumen durch monoselektive Kationenaustauschermembranen **KS** getrennt und zur Anodenseite hin durch Anionenaustauschermembranen **A**. Die Anode **An** steht mit dem äußeren anodenseitigen Raum der Elektrodialyseeinrichtung **E1** in direktem Kontakt. Es handelt sich hierbei um den Anodenraum. Der Anodenraum ist von dem benachbarten Konzentratraum **Ko1a** durch eine Kationenaustauschermembran **K** getrennt.

Am äußeren kathodenseitigen Konzentratraum **Ko1x** ist die Elektrodialyseeinrichtung **E1** mit der Elektrodialyseeinrichtung **E2** verbunden. Die Verbindungsstelle wird durch eine Anionenaustauschermembran **A** vermittelt. Kathodenseitig befindet sich angrenzend an dieser Anionenaustauschermembran ein Diluatraum **Di2x** der Einrichtung **E2**. In dieser Elektrodialyseeinrichtung **E2** wechseln die Diluaträume **Di2x**, ..., **Di2c**, **Di2b**, **Di2a** und die Konzentraträume **Ko2x**, ..., **Ko2c**, **Ko2b**, **Ko2a** miteinander ab. Beispielsweise können zwei Diluaträume **Di1** und drei Konzentraträume **Ko1** in der Elektrodialyseeinrichtung **E1** und drei Diluaträume **Di2** und zwei Konzentraträume **Ko2** in der Elektrodialyseeinrichtung **E2** zusammengefaßt sein.

Jeder Diluatraum **Di2** ist zur Anodenseite hin durch eine Anionenaustauschermembran **A** und zur Kathodenseite hin durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran **AS** von den benachbarten Konzentraträumen **Ko2** getrennt.

Die Kathode **Ka** steht mit dem äußeren kathodenseitigen Raum der Elektrodialyseeinrichtung **E2** in direktem Kontakt. Es handelt sich hierbei um den Kathodenraum. Der Kathodenraum ist von dem benachbarten Diluatraum **Di2a** durch eine Kationenaustauschermembran getrennt.

Die Anode **An** und die Kathode **Ka** sind mit einer Gleichrichter-Stromversorgung **S** verbunden.

Die Badlösung wird vom Badbehälter **B** kommend über eine Rohrleitung **R₁** in den Diluatbehälter **V_D** gepumpt, beispielsweise mit einem Volumenstrom von 20 l/h. Die Lösung im Behälter **V_D** wird über eine weitere Rohrleitung **R₂** wieder in den Behälter **B** zurückgeleitet. Im Diluatbehälter **V_D** kühlt sich die beispielsweise mit einer Temperatur von 90°C eintretende Nickel/Phosphor-Abscheidelösung auf eine Temperatur von beispielsweise 40°C ab.

Vom Diluatbehälter wird die Abscheidelösung mit einer Pumpe **P_D** über eine Rohrleitung **R₃** in alle Diluaträume **Di1** und **Di2** der Elektrodialyseeinrichtungen **E1** und **E2** gefördert. Der Volumenstrom beträgt beispielsweise 7 m³/h. Nach

Durchtritt der Lösung durch die Diluaträume gelangt diese über die Rohrleitung R_4 zurück in den Diluatbehälter.

Die Konzentraträume **Ko1** und **Ko2** beider Elektrodialyseeinrichtungen werden von einer Konzentratlösung durchströmt. Die Konzentratlösung befindet sich in dem Konzentratbehälter V_K . Die Lösung wird mit einer Pumpe P_K über die Rohrleitung R_5 gleichzeitig in alle Konzentraträume gefördert. Nach Durchtritt der Lösung durch diese Räume gelangt die Lösung über die Rohrleitung R_6 wieder in den Konzentratbehälter. Da sich fortwährend die in der Abscheidelösung befindenden Störstoffe, wie Orthophosphit-, Sulfat- und Natriumionen, in der Konzentratlösung anreichern, muß diese kontinuierlich verdünnt werden, um eine Hemmung der Überführung dieser Ionensorten durch die Ionenaustauschermembranen zu vermeiden. Hierzu wird fortwährend oder intermittierend Wasser zum Konzentratbehälter zugegeben.

Um ferner einen optimalen pH-Wert für die selektive Überführung von Orthophosphitionen in der Konzentratlösung einzustellen, wird der pH-Wert der Konzentratlösung durch Zugabe von Natriumhydroxid zur Lösung auf Werte oberhalb von 8,5 eingestellt. Auch dieses muß fortwährend nachdosiert werden, da Hydroxidionen durch Umwandlung von HPO_3^{2-} in $H_2PO_3^-$ verbraucht werden und damit aus der Konzentratlösung verloren gehen.

In einer weiteren Ausführungsform (**Fig. 3**) werden die gemäß **Fig. 2** gezeigten Elektrodialyseeinrichtungen **E1** und **E2** eingesetzt. Die beiden Einrichtungen werden ebenfalls in einem gemeinsamen Stapel zusammengefaßt, jedoch in der Weise, daß die Kathodenseiten beider Einrichtungen aneinandergrenzen und zwischen beiden Einzelstapeln eine Kathode **Ka** angeordnet ist. In diesem Fall kehrt sich daher die Reihenfolge der Austauschermembranen in der Einrichtung **E2** um.

Auch in diesem Fall sind Kationenaustauschermembranen zwischen den Kathodenräumen und den angrenzenden Elektrolyträumen einerseits und zwischen

den Anodenräumen und den angrenzenden Elektrolyträumen andererseits vorgesehen.

5 Zur Stromversorgung wird hier wiederum ein Gleichrichter verwendet, der beide Elektrodialysestapel gleichzeitig versorgt, indem die beiden Stapel elektrisch zueinander parallel geschaltet sind. Der Stromkreis durch die Kathode **Ka** und die Anode **An₁** ist mit dem Stromkreis durch die Kathode **Ka** und die Anode **An₂** parallel geschaltet.

10 Die übrigen Elemente der Vorrichtung sind mit denen der ersten Ausführungsform identisch.

Nachfolgend wird ein Beispiel zur weiteren Erläuterung der Erfindung angegeben:

15 Nickel/Phosphor-Legierungsschichten wurden aus einem geeigneten Bad auf Stahlblechen abgeschieden. Das Nickel/Phosphorbad hatte anfänglich folgende Zusammensetzung:

20	Na ⁺ (aus NaH ₂ PO ₂)	6,5 g/l
	Ni ²⁺ (aus NiSO ₄)	7,0 g/l
	HPO ₃ ²⁻ (durch Oxidation von Hypophosphit gebildet)	0 g/l
	H ₂ PO ₂ ⁻ (aus NaH ₂ PO ₂)	18 g/l
	SO ₄ ²⁻ (aus NiSO ₄)	12 g/l
25	Milchsäure	30 g/l
	Propionsäure	5 g/l
	Pb ²⁺ aus Pb(NO ₃) ₂	2 mg/l

mit folgenden Eigenschaften:

30	pH-Wert	4,6
	Temperatur	85°C
	Abscheidegeschwindigkeit	12 bis 14 µm/h

Nach einer Alterung des Bades auf 5,6 MTO war das Bad erschöpft und wies folgende Konzentrationen bzw. Parameter auf:

5	Na ⁺	46 g/l
	Ni ²⁺	6 g/l
	HPO ₃ ²⁻	134 g/l
	H ₂ PO ₂ ⁻	18 g/l
	SO ₄ ²⁻	66 g/l
10	pH-Wert	5,0
	Temperatur	90°C
	Abscheidegeschwindigkeit	5 µm/h

Nach der Alterung des Bades war die Qualität der Nickel/Phosphor-Überzüge auf einen nicht mehr akzeptablen Grenzwert gesunken. Daher mußte das Bad verworfen werden.

In einem zweiten Versuch wurde ein Bad mit der oben angegebenen anfänglichen Ursprungszusammensetzung betrieben und unter Verwendung der in **Fig. 2** dargestellten Vorrichtung kontinuierlich regeneriert. Die Bedingungen sind nachfolgend angegeben:

25	Badbehältervolumen	1 m ³
	Badbelastung (zu beschichtende Metalloberfläche pro Badvolumen)	10 m ² /m ³
	Volumenstrom vom Bad zum Diluatbehälter	30 l/h
	Volumenstrom vom Diluatbehälter zur Elektrodialyseeinrichtung	6000 l/h
	Wärmeverluste	0,8 kW
30	Elektrische Leistungsaufnahme	4,2 kW

Durch den vergleichsweise geringen Volumenstrom vom Bad zum Diluatbehälter wurde ein aufwendiger und verlustreicher Wärmeaustausch zur Abkühlung des Bades und spätere Wieder-Aufheizung der zurückgeführten Lösung vermie-

den. Es war lediglich erforderlich, die zur Elektrodialyse aufgewendete elektrische Leistung abzuführen, um die maximal zulässige Temperatur im Elektrodialysestapel nicht zu überschreiten. Für diese Kühlung wurde zweckmäßigerweise Spülwasser einer Warmspüle verwendet, die bei der Behandlung von Metalloberflächen zur Vernickelung benötigt und ohnehin aufgeheizt werden mußte.

Die Konzentrationen der einzelnen Badbestandteile und die Badparameter konnten hierbei auf folgenden Werten konstant gehalten werden:

10

Na ⁺	24 g/l
Ni ²⁺	7,0 g/l
HPO ₃ ²⁻	60 g/l
H ₂ PO ₂ ⁻	18 g/l
15 SO ₄ ²⁻	36 g/l
pH-Wert	4,7
Temperatur	88°C
Abscheidegeschwindigkeit	12 µm/h.

20

Die Zusammensetzung des erhaltenen Bades entsprach, ausgehend von dem neu angesetzten Bad, einem Abscheidebad mit einem Alter von etwa 2 bis 3 MTO.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Metallabscheidebades, bei dem die Flüssigkeit des Bades durch Diluaträume (**Di1a, Di1b, ..., Di1x**) in einer Kathoden (**Ka**) und Anoden (**An**) aufweisenden ersten Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) geleitet wird, die von Konzentraträumen (**Ko1a, Ko1b, ..., Ko1x**) in der Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) kathodenseitig durch monoselektive Kationenaustauschermembranen (**KS**) und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen (**A**) getrennt sind, wobei die Diluaträume (**Di1a, Di1b, ..., Di1x**) und die Konzentraträume (**Ko1a, Ko1b, ..., Ko1x**) abwechselnd zueinander angeordnet sind,

dadurch gekennzeichnet, daß die Badflüssigkeit gleichzeitig durch Diluaträume (**Di2a, Di2b, ..., Di2x**) in einer Kathoden (**Ka**) und Anoden (**An, An₂**) aufweisenden zweiten Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) geleitet wird, die von Konzentraträumen (**Ko2a, Ko2b, ..., Ko2x**) in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) kathodenseitig durch monoselektive Anionenaustauschermembranen (**AS**) und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen (**A**) getrennt sind, wobei die Diluaträume (**Di2a, Di2b, ..., Di2x**) und die Konzentraträume (**Ko2a, Ko2b, ..., Ko2x**) in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) abwechselnd zueinander angeordnet sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch die Konzentraträume (**Ko2a, Ko2b, ..., Ko2x**) gleichzeitig eine Konzentratlösung geleitet wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) und die zweite Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet werden, daß lediglich an einer Stirnseite des gemeinsamen

Elektrodialysestapels eine Kathode (**Ka**) und an der anderen eine Anode (**An**) angeordnet ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) und die zweite Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet werden,

a. daß zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen (**E1,E2**) eine gemeinsame Kathode (**Ka**) und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels (**E1,E2**) jeweils eine Anode (**An₁,An₂**) angeordnet ist oder

b. daß zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen (**E1,E2**) eine gemeinsame Anode (**An**) und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels (**E1,E2**) jeweils eine Kathode (**Ka**) angeordnet ist.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Badflüssigkeit des Abscheidebades in einem ersten Kreislauf über einen Diluatbehälter (**V_D**) und die im Diluatbehälter (**V_D**) enthaltene Flüssigkeit in einem zweiten Kreislauf durch die Diluaträume (**Di1a,Di1b,...,Di1x,Di2a,Di2b,...,Di2x**) in der ersten und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (**E1,E2**) geleitet wird, wobei der Volumenstrom im zweiten Kreislauf um mindestens eine Größenordnung, vorzugsweise um mindestens zwei Größenordnungen, größer ist als der Volumenstrom im ersten Kreislauf.

6. Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Nickelabscheidebades nach einem der vorstehenden Ansprüche.

7. Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Metallabscheidebades, enthaltend

a. eine erste Elektrodialyseeinrichtung (**E1**), enthaltend zwei Konzenträume (**Ko1a**,**Ko1b**) und einen dazwischen angeordneten Diluatraum (**Di1a**) als Elektrolyträume, wobei der Diluatraum (**Di1a**) kathodenseitig von dem einen Konzentrakraum (**Ko1b**) durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran (**KS**) und anodenseitig von dem anderen Konzentrakraum (**Ko1a**) durch eine Anionenaustauschermembran (**A**) getrennt ist,

b. in der ersten Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) mindestens eine Kathode (**Ka**) und mindestens eine Anode (**An**) und

c. eine Stromversorgung (**S**) für die Kathoden (**Ka**) und die Anoden (**An**,**An₁**),

gekennzeichnet durch

d. eine zweite Elektrodialyseeinrichtung (**E2**), enthaltend zwei Diluaträume (**Di2a**,**Di2b**) und einen dazwischen angeordneten Konzentrakraum (**Ko2a**) als Elektrolyträume, wobei der Konzentrakraum (**Ko2a**) kathodenseitig von dem einen Diluatraum (**Di2a**) durch eine Anionenaustauschermembran (**A**) und anodenseitig von dem anderen Diluatraum (**Di2b**) durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran (**AS**) getrennt ist sowie mindestens eine Kathode (**Ka**) und mindestens eine Anode (**An**,**An₂**) und eine Stromversorgung (**S**) für die Kathoden und die Anoden.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der ersten Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) jeweils mindestens zwei Diluaträume (**Di1a**,**Di1b**) und mindestens drei Konzenträume (**Ko1a**,**Ko1b**,**Ko1c**) abwechselnd zueinander angeordnet sind und in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) jeweils mindestens zwei Konzenträume (**Ko2a**,**Ko2b**) und mindestens drei Diluaträume (**Di2a**,**Di2b**,**Di2c**) abwechselnd zueinander angeordnet sind.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzenträume (**Ko1a**,**Ko1b**,...,**Ko1x**) in der ersten Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen (**A**) und anodenseitig von monoselektiven Kationenaustauschermembranen (**KS**) be-

grenzt sind, mit der Maßgabe, daß die mit den Kathoden (**Ka**) oder den Anoden (**An**,**An₁**) in Kontakt stehenden Elektrolyträume (**KR1**,**AR1**) von den an diese angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen (**K**) getrennt sind.

5

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentraträume (**Ko2a**,**Ko2b**,...,**Ko2x**) in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen (**A**) und anodenseitig von monoselektiven Anionenaustauschermembranen (**AS**) be-

10

grenzt sind, mit der Maßgabe, daß die mit den Kathoden (**Ka**) oder den Anoden (**An**,**An₂**) in Kontakt stehenden Elektrolyträume (**KR2**,**AR2**) von den an diese angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen (**K**) getrennt sind.

15

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß erste Flüssigkeitsführungsmittel (**R₁**,**R₂**) vorgesehen sind, mit denen die Flüssigkeit des Bades in einem ersten Kreislauf durch einen Diluatbehälter (**V_D**) führbar ist, und ferner zweite Flüssigkeitsführungsmittel (**R₃**,**R₄**), mit denen die Flüssigkeit im Diluatbehälter (**V_D**) in einem zweiten Kreislauf vom Diluatbehälter (**V_D**) durch die Diluaträume (**Di1**,**Di2**) in der ersten (**E1**) und der zweiten (**E2**) Elektrodialyseeinrichtung und von dort wieder zurückführbar ist.

20

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) und die zweite Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet sind, daß lediglich an einer Stirnseite des gemeinsamen Elektrodialysestapels eine Kathode (**Ka**) und an der anderen eine Anode (**An**) angeordnet ist.

25

30

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Elektrodialyseeinrichtung (**E1**) und die zweite Elektrodialyseeinrichtung (**E2**) in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet sind,

5

- a. daß zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen eine gemeinsame Kathode (**Ka**) und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Anode (**An₁**, **An₂**) angeordnet ist oder
- b. daß zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen eine gemeinsame Anode (**An**) und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Kathode (**Ka**) angeordnet ist.

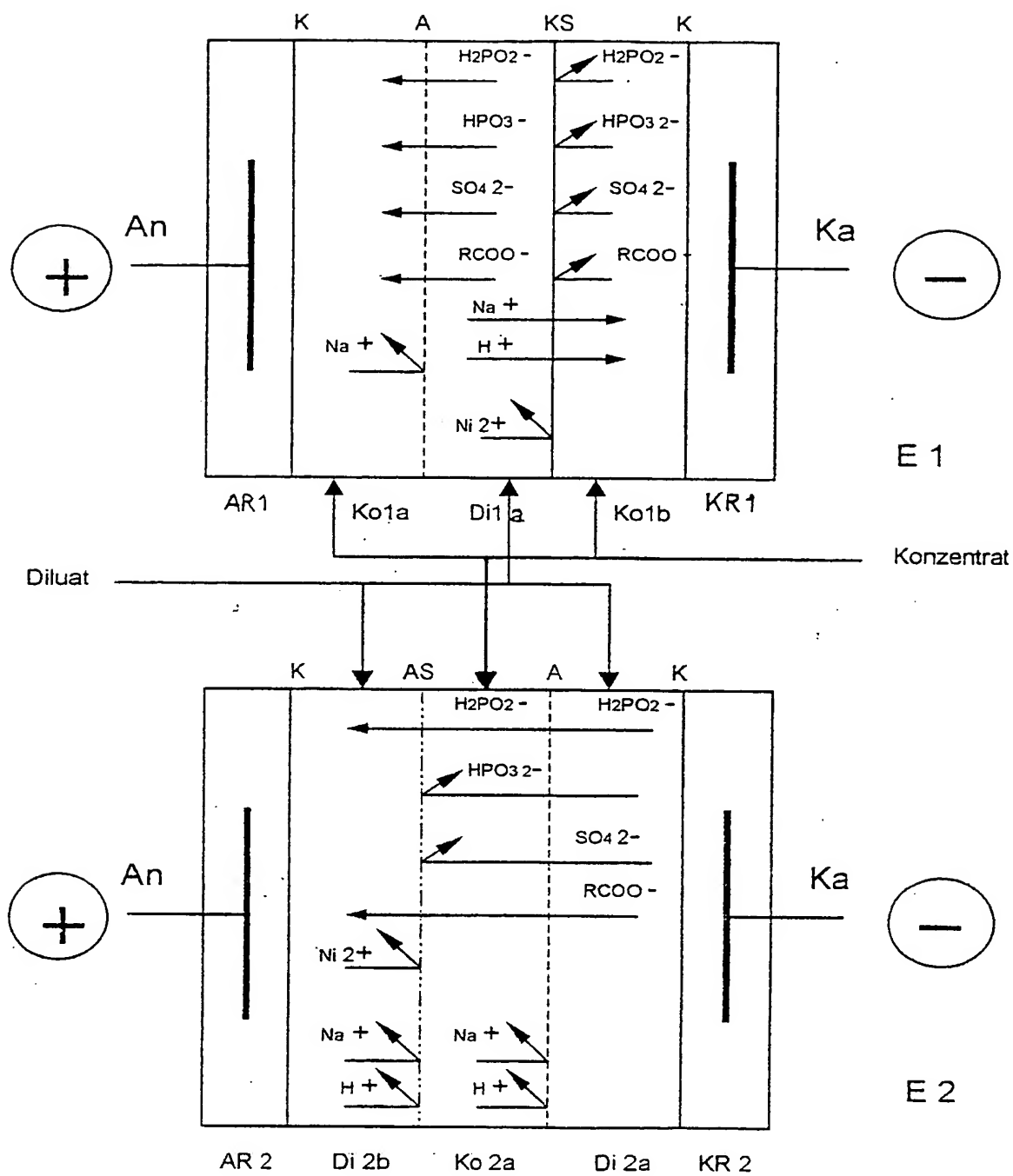


Fig. 1

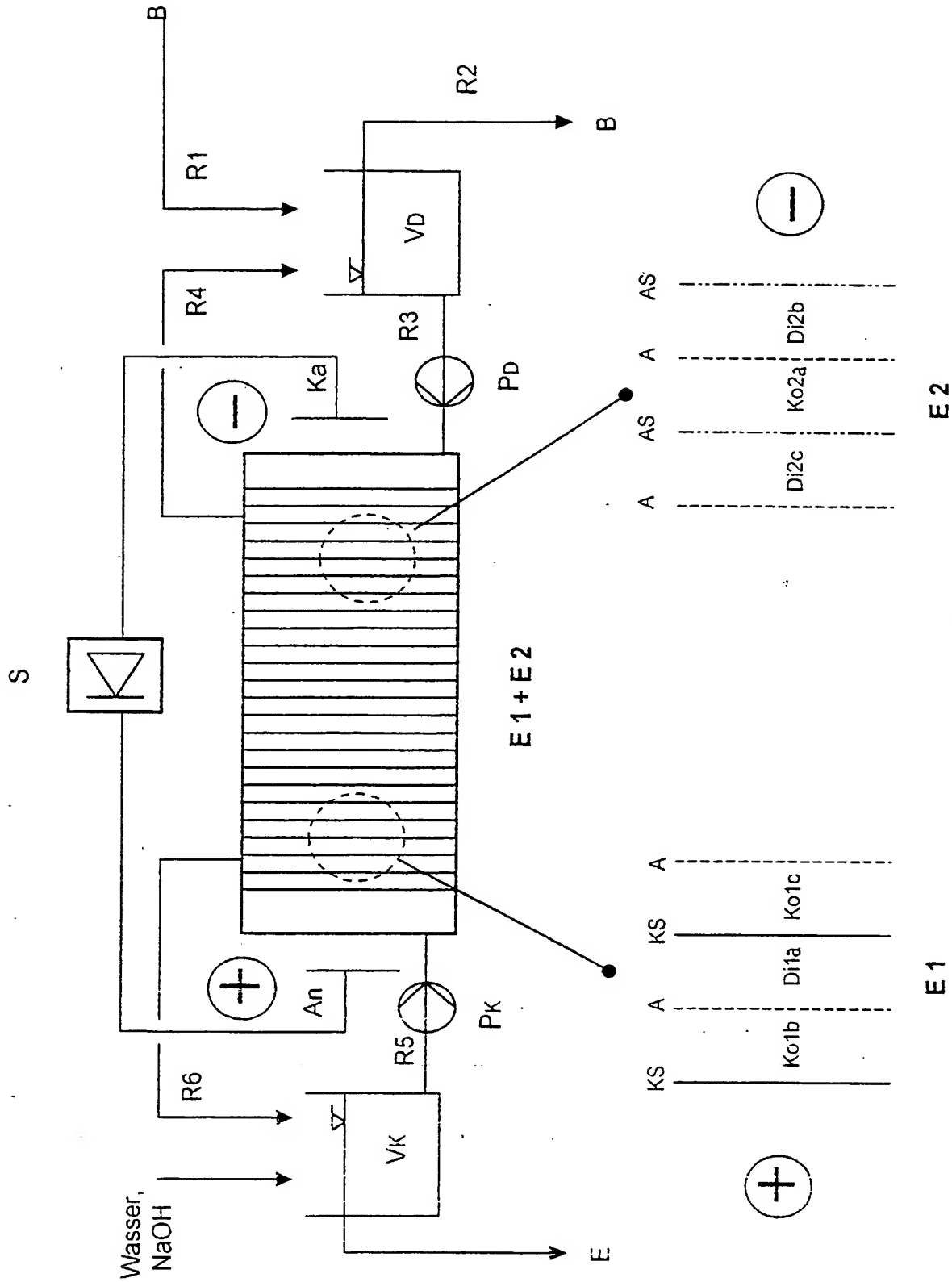


Fig. 2

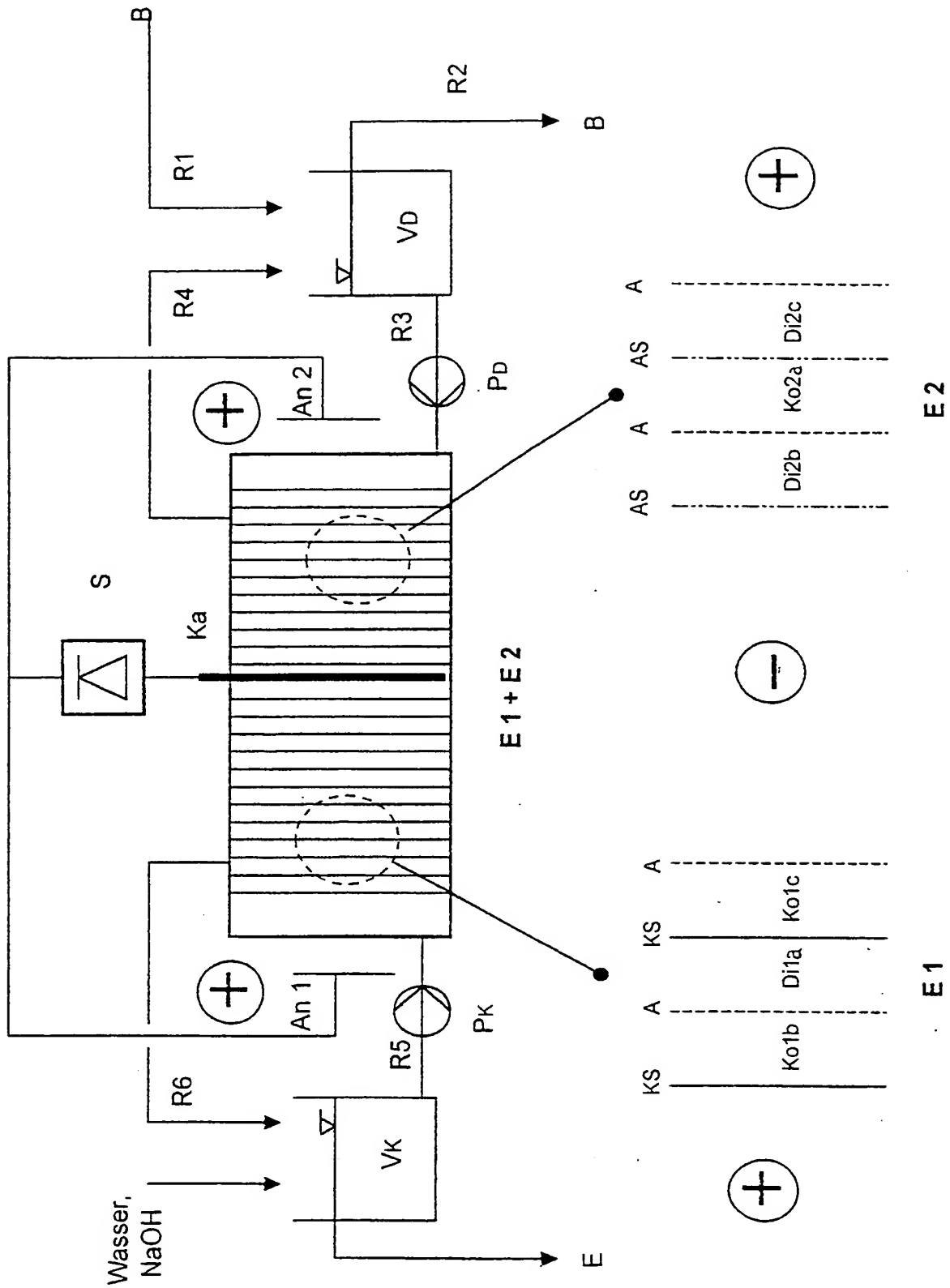


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/03186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C18/16 B01D61/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 787 829 A (TREDI) 6 August 1997 (1997-08-06) cited in the application the whole document ---	1,2,6,7
A	DE 43 10 366 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 13 October 1994 (1994-10-13) cited in the application the whole document ---	1,2,6
A	US 5 419 821 A (VAUGHAN DANIEL J) 30 May 1995 (1995-05-30) cited in the application the whole document --- -/--	1,2,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2000

Date of mailing of the international search report

29/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoornaert, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/DE 99/03186

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 324 629 A (OKA HITOSHI ET AL) 13 April 1982 (1982-04-13) abstract; claims; figure 1 column 1, line 1 -column 3, line 15 column 5, line 46 -column 7, line 18 ----	1
A	EP 0 604 968 A (ASAHI GLASS CO LTD) 6 July 1994 (1994-07-06) claim 7; figure 1; example 3 -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/DE 99/03186

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0787829	A	06-08-1997	FR	2744463 A	08-08-1997
DE 4310366	C	13-10-1994	NONE		
US 5419821	A	30-05-1995	WO	9630130 A	03-10-1996
			AU	2275195 A	16-10-1996
US 4324629	A	13-04-1982	JP	1418065 C	22-12-1987
			JP	56136967 A	26-10-1981
			JP	62025749 B	04-06-1987
			JP	1011716 B	27-02-1989
			JP	1537582 C	16-01-1990
			JP	56136968 A	26-10-1981
			JP	1359454 C	30-01-1987
			JP	56003666 A	14-01-1981
			JP	61020629 B	23-05-1986
			DE	3022962 A	12-02-1981
			NL	8003553 A, B,	23-12-1980
EP 0604968	A	06-07-1994	JP	6238283 A	30-08-1994
			JP	6198141 A	19-07-1994
			US	5376250 A	27-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03186

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C18/16 B01D61/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 787 829 A (TREDI) 6. August 1997 (1997-08-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,2,6,7
A	DE 43 10 366 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,2,6
A	US 5 419 821 A (VAUGHAN DANIEL J) 30. Mai 1995 (1995-05-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,2,6
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. März 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoornaert, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 324 629 A (OKA HITOSHI ET AL) 13. April 1982 (1982-04-13) Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildung 1 Spalte 1, Zeile 1 -Spalte 3, Zeile 15 Spalte 5, Zeile 46 -Spalte 7, Zeile 18 ----	1
A	EP 0 604 968 A (ASAHI GLASS CO LTD) 6. Juli 1994 (1994-07-06) Anspruch 7; Abbildung 1; Beispiel 3 -----	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03186

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0787829	A	06-08-1997	FR	2744463 A	08-08-1997
DE 4310366	C	13-10-1994	KEINE		
US 5419821	A	30-05-1995	WO	9630130 A	03-10-1996
			AU	2275195 A	16-10-1996
US 4324629	A	13-04-1982	JP	1418065 C	22-12-1987
			JP	56136967 A	26-10-1981
			JP	62025749 B	04-06-1987
			JP	1011716 B	27-02-1989
			JP	1537582 C	16-01-1990
			JP	56136968 A	26-10-1981
			JP	1359454 C	30-01-1987
			JP	56003666 A	14-01-1981
			JP	61020629 B	23-05-1986
			DE	3022962 A	12-02-1981
			NL	8003553 A,B,	23-12-1980
EP 0604968	A	06-07-1994	JP	6238283 A	30-08-1994
			JP	6198141 A	19-07-1994
			US	5376250 A	27-12-1994